

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212287

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C08G 73/10

(21)Application number : 2001-013387

(71)Applicant : HITACHI CABLE LTD

(22)Date of filing : 22.01.2001

(72)Inventor : HONDA YUKI
HOSOKAWA KATSUMOTO
KAMIMURA SEIJI
ANDO YOSHIYUKI
ASANO KENJI

(54) MANUFACTURING METHOD OF POLYIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a polyimide advantageous for modifying the polyimide and permitting shortening of the manufacturing process.

SOLUTION: At least one acid dianhydride and at least one diamine are subjected to heating once in the presence of an acid catalyst and pyridine in an organic polar solvent to directly give a polyimide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212287
(P2002-212287A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 73/10

識別記号

F I
C 0 8 G 73/10

テマコード*(参考)
4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願2001-13387(P2001-13387)

(22) 出願日 平成13年1月22日 (2001.1.22)

(71) 出願人 000005120
日立電線株式会社
東京都千代田区大手町一丁目6番1号
(72) 発明者 本田 祐樹
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内
(72) 発明者 細川 勝元
茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内
(74) 代理人 100071526
弁理士 平田 忠雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 改質に有利で、製造プロセスを短縮できるポリイミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 酸触媒およびピリジンの存在の下、有機極性溶媒中で1種以上の酸ジ無水物と1種以上のジアミンとを1回の加熱を施して直接ポリイミドを生成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸触媒およびビリジンの存在の下、有機極性溶媒中で1種以上の酸ジ無水物と1種以上のジアミンとを1回の加熱を施して直接ポリイミドを生成することを特徴とするポリイミドの製造方法。

【請求項2】前記酸触媒は、リン酸、トルエンスルホン酸、ビリジン塩酸塩、安息香酸、 γ -バレロラクトンおよびクロトン酸の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【請求項3】前記有機極性溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびテトラメチル尿素の中から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【請求項4】前記加熱は、120℃以上の温度で行うことを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【請求項5】前記加熱は、トルエン、キシレンおよびテトラリンの中から選ばれた少なくとも1種を添加して共沸によって生成する水を系外に除去する工程を含むことを特徴とする請求項1記載のポリイミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドの製造方法に関し、特に、改質に有利で、製造プロセスをより短縮できるポリイミドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは、優れた機械的特性、電気的特性、耐薬品性、耐候性等を有する耐熱性樹脂として、電気電子産業の分野に広く適用されている。ポリイミドは、溶剤可溶性に乏しいため、キャストまたは含浸するためのポリイミド樹脂溶液として得られることはできない。このため、ポリイミド前駆体である、溶剤可溶性に優れたポリアミック酸を有機極性溶媒中に溶解させることで樹脂溶液とし、それを成型した後に加熱及び化学処理して脱水閉環反応をさせ、ポリイミドを製造している（「新しい耐熱性樹脂」216頁、Lee, Stoll, Nevills 共著、東京化学同人）。

【0003】しかし、ポリアミド酸を経由する2段階法によってポリイミドを製造しているため、ポリイミドの製造プロセスが長く、コスト高となる。

【0004】そこで、ポリイミドの製造プロセスの短縮化を図った従来のポリイミドの製造方法として、例えば、特開平7-157560号公報に示されるものがある。

【0005】この方法は、酸触媒の存在の下、有機極性溶媒中で酸ジ無水物と芳香族ジアミンとを加熱してイミドオリゴマーとした後、更に酸ジ無水物又は（及び）芳香族ジアミンを添加して、加熱することにより、ポリイミドブロック共重合体を製造するものである。これによ

り、ポリイミドの製造プロセスを短縮でき、コストの低減を図ることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のポリイミドブロック共重合体の製造方法によると、2回の加熱工程を経る必要があるため、製造に多くの時間を要するという問題がある。また、ブロック共重合体は、各成分の優れた特性が発揮されるが、各成分の平均の性質が現れる重合体又はランダム共重合体と比べて改質に不利である。

【0007】従って、本発明の目的は、改質に有利で、製造プロセスをより短縮できるポリイミドの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、酸触媒およびビリジンの存在の下、有機極性溶媒中で1種以上の酸ジ無水物と1種以上のジアミンとを1回の加熱を施して直接ポリイミドを生成することを特徴とするポリイミドの製造方法を提供する。

【0009】有機極性溶媒中に酸触媒を添加すると、1種以上の酸ジ無水物と1種以上のジアミンとの重縮合反応が促進され、1回の加熱を施すことによりポリイミドランダム共重合体を得られる。なお、1種の酸ジ無水物と1種のジアミンとを反応させた場合は、単なる重合体を得られる。この方法により、工程の短縮化が図れ、短時間の合成により機能性に優れたポリイミド溶液組成物を製造することができる。

【0010】有機極性溶媒としては、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド（以下「DMF」という。）、N、N-ジメチルアセトアミド（以下「DMAc」という。）、ジメチルスルホキシド（以下「DMSO」という。）、N-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」という。）、エチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、テトラメチル尿素等を用いることができる。DMF（沸点153℃）は、毒性が強いため閉環系で使用される。NMP（沸点204℃）は、毒性が少なく好ましい溶媒である。

【0011】酸触媒としては、例えば、リン酸、ビリジン塩酸塩、トルエンスルホン酸、安息香酸、クロトン酸、 γ -ブチロラクトン、ケイ皮酸等を用いることができる。酸触媒の使用量は、酸ジ無水物に対して1/4～1/200モル好ましくは1/4～1/100モルである。ビリジンやキノリン等の塩基性化合物もイミド化反応の補助的役割をする。重縮合反応に伴って水を生成するため、トルエン、キシレン、テトラリン等を加えて共沸によって水を系外に除去することにより、イミド化反応が促進され、高分子量のポリイミド樹脂を得られる。反応温度は120℃以上、好ましくは140～180℃である。反応温度が高い程縮合に要する時間は短くなるが、温度が高いと溶媒やジアミンの分解を伴い副反応が

生成する。窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で重縮合は行われる。

【0012】酸ジ無水物としては、特に限定されないが、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン]ビス（1, 2-ベンゼンジカルボン酸無水物）（6FDA）、ビス（ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、チオフェンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族酸ジ無水物、および1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジ無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビス（2, 2, 2-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、5（2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル）3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の脂肪族酸ジ無水物を用いることができる。これらは単独で用いても二種以上混合して用いてもポリイミド組成物

とすることができる。

【0013】ジアミンとしては、特に限定されないが、1, 4-ベンゼンジアミン、1, 3-ベンゼンジアミン、6-メチル-1, 3-ベンゼンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-アミノ-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビフェニル、4, 4'-メチレンビス（ベンゼンアミン）、4, 4'-オキシビス（ベンゼンアミン）、3, 4'-オキシビス（ベンゼンアミン）、3, 3'-カルボキシル（ベンゼンアミン）、4, 4'-チオビス（ベンゼンアミン）、4, 4'-スルホン（ベンゼンアミン）、3, 3'-スルホン（ベンゼンアミン）、1-メチルエチリジン-4, 4'-ビス（ベンゼンアミン）、1-トリフルオロメチル-2, 2-トリフルオロエチリジン-4, 4'-ビス（ベンゼンアミン）、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 6-ジアミノピリジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル、2, 2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕エチル、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、9, 9'-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン等を挙げることができる。

【0014】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。反応したポリイミド溶液を貧溶媒、例えば、メタノールやヘキ

サン中に加えると、ポリイミドが粉末又は固形分として析出し、定量的に回収することができる。ポリイミド溶液組成物は、粘度、色調、比重、濃度、固体含有量等によって特性付けられる。この溶液組成物はそのまま流延したり、浸漬して含有溶媒を蒸発させて、膜、塗膜、接着剤、成形品等として使用できる。ポリイミド溶液組成物を過剰のメタノール中に加えて固形物として析出させ、又はキャストしてフィルム状にして各種のポリイミド物性を測定することができる。赤外吸収スペクトルは、KBr錠剤法を用いて赤外線スペクトルで測定した。生成したポリイミドは、 1780 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 、 1370 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 附近にポリイミドによる特性吸収が認められる。ポリイミド前駆体であるポリアミック酸のアミド結合に基づく特性吸収 1650 cm^{-1} は、消失して 1780 cm^{-1} に新しく吸収が現れる。この吸収に基づく計算によって、ほぼ100%イミド化していることを確認した。

【0015】＜実施例1＞攪拌器を取り付けた1000 mlのセパラブル3つ口フラスコに、シリコンコック付きトラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。ビス（2, 2, 2-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物（以下「BCD」という。）49.62 g、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン（以下「HOAB」という。）21.62 g、3, 4, 3, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物（以下「BPDA」という。）29.42 g、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）ベンゼン〕（以下「m-BAPS」という。）21.63 g、およびヘキサメチレンジアミン（以下「HMDA」という。）17.43 g、さらにγ-バレロラクトン1.2 g、ピリジン1.9 g、NMP 55.8 g、トルエン66.2 gを加え、常温で窒素雰囲気中で10分攪拌した後、 180°C に昇温し、5時間攪拌した。

【0016】回転数は180 rpmとし、反応が低下するに従い適宜低下させた。なお、反応中に生成する水をシリコンコックから取り除いた。この後、真空乾燥を行い、反応液（ワニス）を得た。

【0017】次に、その得られたワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈殿を分離し、粉碎、洗浄および乾燥させる工程を経ることによりポリイミド68.3 gを得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、 1715 cm^{-1} および 1785 cm^{-1} に典型的なイミドの吸収が認められた。また、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC：gel permeation chromatography）を用いて重量平均分子量を測定したところ、 $M_w=148,000$ であった。

【0018】＜比較例1＞攪拌器を取り付けた1000 mlのセパラブル3つ口フラスコに、シリコンコック付きトラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。BCD 49.62 g、およびHOAB 21.62 g、さらにγ-

バレロラクトン1.2g、ピリジン1.9g、NMP100g、トルエン20gを加え、常温で窒素雰囲気中で10分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。

【0019】次に、この反応液を空冷し、BPDA29.42g、m-BAPS21.63gおよびHMDA17.43g、さらにNMP458.8g、トルエン46.2gを入れて、再び180℃に昇温し、5時間反応させた。回転数は180rpmとし、反応が低下するに従い適宜低下させた。なお、反応中に生成する水をシリコンコックから取り除いた。この後、真空乾燥を行い、反応液（ワニス）を得た。

*

*【0020】次に、その得られたワニスをメタノール溶液中に注入することによって、生成した沈殿を分離し、粉碎、洗浄および乾燥させる工程を経ることにより、ポリイミド683gを得た。得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1715cm⁻¹および1785cm⁻¹に典型的なイミドの吸収が認められた。また、GPCを用いて重量平均分子量を測定したところ、Mw=148,000であった。

【0021】表1は、上記実施例1および比較例1によって作製されたポリイミドの特性を示す。

【表1】

特 性	実施例 1	比較例 1	備 考	
1 段目合成時間(hr)	6	1	溶液状態にて評価	
冷却時間(hr)	0	12		
2 段目合成時間(hr)	0	6		
Mw	142,000	151,000	GPC 法	樹脂状態にて評価
IR	1775cm ⁻¹ (imide C=O) 1710cm ⁻¹ (imide C=O)	1775cm ⁻¹ (imide C=O) 1710cm ⁻¹ (imide C=O)	顕微 FT-IR 法	
密着性 (kgf/cm)	2.0	2.0	ピール法	25μm 銅箔にて評価 (膜厚 25μm)
耐薬品性 5%硫酸 5%水酸化ナトリウム	外観良好 外観良好	外観良好 外観良好	室温 5 分	
弾性率 (GPa)	2.9	2.7	動的粘弾性 法	7μm形状にて評価 (膜厚: 約 150μm)
引張強さ (MPa)	100	100		
T _g (°C)	236	231	TMA 法	
5%重量減少温度 (°C)	385	390	TGA 法	
線膨張係数 (ppm)	42	42	TMA 法 (N ₂ 雰囲気下測定)	
体積抵抗率 (Ω・cm)	2.0×10 ¹⁷	2.0×10 ¹⁷	21°C/65RH%	
吸水率(%)	2.0	2.1	25°C /100RH% x24hr	

作製した各樹脂については、以下の方法により特性を評価した。

【0022】(1) 分子量測定

東ソー(株)製 TSK gel GMH₈₀-M 型ゲルカラムおよび UV-8020 型検出器を使用し、重量平均分子量、数平均分子量の測定を行った。

【0023】(2) ガラス転移点 (T_g)

セイコー電子工業(株)製熱機械的分析装置 TMA120 を使用し、作製フィルムに円筒石英ブローブを用い 8g 荷重をかけ、昇温速度 10°C/min、室温～30

0°C までの T_g 測定を行った。

【0024】(3) 熱膨張係数

セイコー電子工業(株)製熱機械的分析装置 TMA120 を使用し、4×20mm 長に切り揃えたフィルムを引張用石英ブローブを用い、引張り 5g、昇温速度 10°C/min で室温～300°C 温度域まで測定し、熱膨張係数を求めた。

【0025】(4) 貯蔵弾性率

作製フィルムを 30×5mm サイズに切り揃え、アイテ

0を用い、周波数10Hz、昇温速度3℃/min、測定範囲室温から300℃まで貯蔵弾性率を測定した。

【0026】(5) 熱分解温度 ($T_{5\%}$)

セイコー電子工業(株)製示差熱重量同時測定装置TG/DTA320を使用し、作製樹脂10mgをプラチナ製サンプルパンに入れ、空气中、100ml/min流量で、昇温速度10℃/minで室温～800℃まで熱分析し、重量が5%減少する温度($T_{5\%}$)を熱分解温度とし求めた。

【0027】(6) 赤外線吸収スペクトル

日本分光(株)製MFT-2000を使用し、銅箔上に塗布したソルダーレジストを反射法により測定した。

【0028】(7) 吸水率

作製フィルムを100×100mmサイズに切り揃え、この試験片を150℃±3℃の乾燥器に入れ、30分乾燥する。次に、デシケータ中で常温まで冷却後、秤量瓶に入れ、密栓し乾燥状態の重量(W_1)を測定する。次に試験片を23℃の純水に1昼夜(24h)浸す。その後試験片を取出し、1分以内にすばやくペーパーで付着水を拭き取り、秤量瓶に入れ密栓し、吸水後の重量(W_2)を測定する。次式に従い、吸水率を算出し、2点の平均を持って結果とした。

$$\text{* 吸水率} = (W_2 - W_1) \times 100 / W_1$$

【0029】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明のポリイミドの製造方法によれば、有機極性溶媒中に酸触媒およびビリジンを添加することにより、酸ジ無水物とジアミンから高分子量ポリイミドを1段階で得ることができる。この方法により、工程の短縮化が図れ、短時間の合成により機能性に優れたポリイミド溶液組成物を製造することができる。また、得られるポリイミドは、重合体又はランダム共重合体であるので、ポリイミドの改質に有利となり、軟質のエラストマーから硬質の構造用ポリイミドに至るまで広範囲に多様なポリイミドの製造が可能である。例えば、弾性率の向上、寸法安定性の改良、接着性の付与、透明性の向上、機械強度の向上等の特性を付与したポリイミドが得られる。また、本発明で得られるポリイミド溶液組成物は、アミド酸を含有しないため、熱や湿気に対して安定であって、長期間の保存ができる。その利用の形態自体は従来法に準じて行えば良く、例えば、耐熱性フィルム、接着剤、コーティング剤、成形用樹脂および積層用樹脂として使用することができ、電気あるいは電子材料、宇宙航空材料、自動車部品および特殊機器部品に適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 神村 誠二

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 安藤 好幸

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 浅野 健次

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立
電線株式会社総合技術研究所内

Fターム(参考) 4J043 PA04 PA08 PA09 PB08 PB15

QB26 QB31 RA34 SA06 TA22

UA082 UA111 UA112 UA121

UA122 UA131 UA132 UA262

XA16 XA19 XB33 XB37